

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-052941

(43)Date of publication of application : 25.02.1997

(51)Int.Cl.

C08G 59/40
C08G 59/20
C08G 73/06
H01L 23/29
H01L 23/31

(21)Application number : 07-228581

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.08.1995

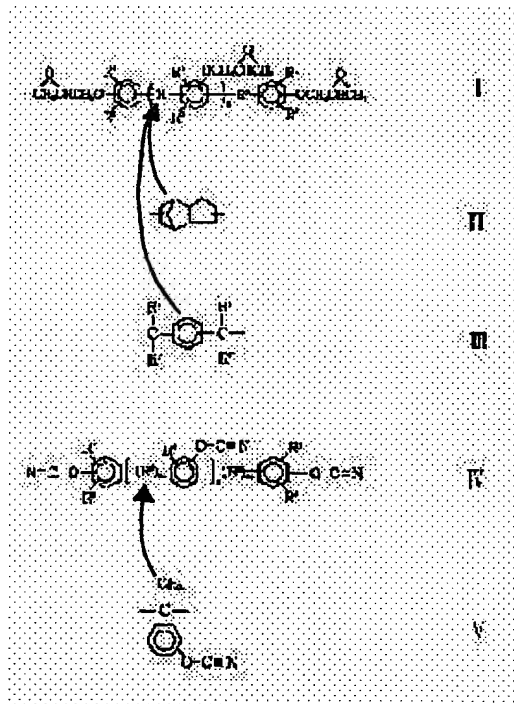
(72)Inventor : TAKEDA HIROYASU
SHIOBARA TOSHIO

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition containing a specific epoxy resin and a curing agent, having excellent curing characteristics and dielectric characteristics, low water-absorptivity, high glass-transition temperature, low linear expansion coefficient and excellent stress characteristics and suitable as a sealing material for semiconductor device, etc.

SOLUTION: The objective composition is produced by compounding (A) a resin of formula I [R1 and R2 are each H or a 1-4C alkyl, (R3) is a group of formula II(Ra) or group of formula III(Rb) (R7 is H, CH3 or CF3); (n) is 0-10] with (B) a compound of formula IV [R4 and R5 are each H, F, a 1-4C alkyl or CF3; (R6) is CH2, C(CH3)2, CH(CH3), C(CF3)2, O, S, Ra, Rb or group of formula V] or its oligomer as a curing agent. The amount of the cyanate group of the component B is preferably 0.3-8mol based on 1mol of the epoxy group of the component A.



LEGAL STATUS

*6,30
diluent not
cls. 15-17*

AN 1997:296659 CAPLUS
 DN 126:278507
 ED Entered STN: 09 May 1997
 TI **Epoxy resin** composition for semiconductor device
sealing material
 IN Takeda, Hiroyasu; Shiobara, Toshio
 PA Shinetsu Chemical Industry Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-40
 ICS C08G059-20; C08G073-06; H01L023-29; H01L023-31
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 76

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 09052941	A2	19970225	JP 1995-228581	19950814
	JP 3309661	B2	20020729		
PRAI	JP 1995-228581		19950814		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 09052941	ICM	C08G059-40
	ICS	C08G059-20; C08G073-06; H01L023-29; H01L023-31

GI

* STRUCTURE DIAGRAM TOO LARGE FOR DISPLAY - AVAILABLE VIA OFFLINE PRINT *

AB Title resin with excellent curing and dielec. properties comprises an epoxy (I) where R1 and R2 are H or C1-4 alkyl, R3 is (II) or (III), where R7 is H, CH3 or CF3, and a cyanate ester (IV) where R4 and R5 are H, F, C1-4, and CF3, R6 is the same as R3, as well as CH2, C(CH3)2, CH(CH3)2, C(CF3)2, O, S, C(CH3)C6H4OCN.

ST epoxy compn semiconductor device **sealant**

IT Potting compositions
 Semiconductor devices

(**epoxy resin** composition for semiconductor device
sealing material)

IT **Epoxy resins**, uses

RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES
 (Uses)

(**epoxy resin** composition for semiconductor device
sealing material)

IT 188886-67-1 188886-70-6 188913-40-8 **188913-41-9**

RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES
 (Uses)

(**epoxy resin** composition for semiconductor device
sealing material)

DERWENT-ACC-NO: 1997-197286

DERWENT-WEEK: 200256

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sealing compsn. for semiconductor devices - contains epoxy! resins and cyanate ester! cpds.

PATENT-ASSIGNEE: SHINETSU CHEM IND CO LTD[SHIE]

PRIORITY-DATA: 1995JP-0228581 (August 14, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 09052941 A	February 25, 1997	N/A	009	C08G 059/40
JP 3309661 B2	July 29, 2002	N/A	010	C08L 063/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 09052941A	N/A	1995JP-0228581	August 14, 1995
JP 3309661B2	N/A	1995JP-0228581	August 14, 1995
JP 3309661B2	Previous Publ.	JP 9052941	N/A

INT-CL (IPC): C08G059/20, C08G059/40, C08G073/06, C08L063/00, C08L079/06, H01L023/29, H01L023/31

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09052941A

BASIC-ABSTRACT:

Epoxy resin compsns. contain: (a) epoxy resins of formula (I), where R1 and R2 = H or 1-4 C alkyl, R3 = group of formula (III) or (IV), where R7 = H, CH3, trifluoromethyl and n = 0-10; and (b) cyanate ester cpds. of formula (II) or their oligomers, where R4, R5 = H, F, 1-4C alkyl or trifluoromethyl, R6 = CH2, C(CH3)CH3, CHCH3, C(CF3)CF3, O, S, or group of formula (V) (VI) or (VII), and m = 0 or 1.

The epoxy resin compsns. contain (a) and (b) in a ratio of cyanate gp. of (b) to epoxy gp. of (a) being 0.3-8 moles/1 mole. The resin compsns. contain (c) inorganic fillers.

(a) contain at least 90 (95) wt.% of monomer components and have a viscosity at 150 deg. C of 0.1-15 (0.3-12) cp and an epoxy equiv. of 100-1000 (200-500).

(a) and (b) contain below 20 (10) ppm of halogens or alkali metals when extracted at 120 deg. C under 2 atmos. pressures (namely, high purities) and below 1500 (1000) ppm of hydrolysable Cl.

USE - The resin compsns. are used for sealing of semiconductor devices and mfr. of printed circuit boards. They are also used as external-decorative materials, adhesives and sealing materials in various industries.

ADVANTAGE - The resin compsns. have fine curability and provide cured prods. having good dielectric property, low water-absorption, high glass transition temp. low coefft. of expansion and good stress property. Semiconductor devices sealed with the cured prods. of the epoxy resin compsns. (claimed) have high reliability.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SEAL COMPOSITION SEMICONDUCTOR DEVICE CONTAIN POLYEPOXIDE RESIN
CYANATE POLYESTER COMPOUND

DERWENT-CLASS: A21 A81 A85 G03 L03 U11

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] When the epoxy resin constituent suitably used as a sealing agent for semiconductor devices etc. is explained further in full detail, the hardening property of this invention is good and it is equipped with outstanding dielectric characteristics, and its absorptivity is low and it relates to the semiconductor device by which the closure was carried out with the epoxy resin constituent which gives a hardened material with a high glass transition temperature, and this hardened material.

[0002]

[Description of the Prior Art] With improvement in the speed of the latest semiconductor device, the electrical property demand to closure resin also becomes severe, and development of the closure ingredient for semiconductor devices excellent in especially dielectric characteristics is desired strongly. For this reason, as an approach of lowering the dielectric constant of a closure ingredient, independent or an approach using mixed stock (for example, a U.S. Pat. No. 4,745,215 official report, JP,3-17126,A, a 4-221355 official report), the concomitant use system (for example, 37th International SAMPLE Symposium, March 9- 12, 1992, 300 -301) of a cyanate ester compound and an epoxy resin, or fluorine denaturation polyimide resin of a cyanate ester compound etc. is proposed variously.

[0003] However, although the dielectric constant became low compared with the case where the concomitant use system of the above-mentioned cyanate ester compound and an epoxy resin carries out independent hardening of the epoxy resin, since the epoxy resin currently used was the BUROMO-ized EPIBISU type, water absorption became large and there was a fault that dielectric loss arose. For this reason, although it is required to aim at reduction of a dielectric dissipation factor, this point is not examined at all but it has come to obtain sufficient dielectric characteristics.

[0004] On the other hand, recently, the epoxy resin constituent which used a cyanate ester compound, an epoxy resin, or phenol modified resin is proposed (JP,6-256625,A). Although solder-proof reflow nature is improved in order that this constituent may give a hardened material with high reduction in water absorption and glass transition temperature, improvement in dielectric characteristics is not considered at all.

[0005] This invention was made in view of the above-mentioned situation, its hardening property is good and it is equipped with outstanding dielectric characteristics, and it is low absorptivity, and glass transition temperature is high and it aims at offering the semiconductor device by which the closure was carried out with the epoxy resin constituent which gives a hardened material suitable as a reliable closure ingredient for semiconductor devices etc., and this hardened material.

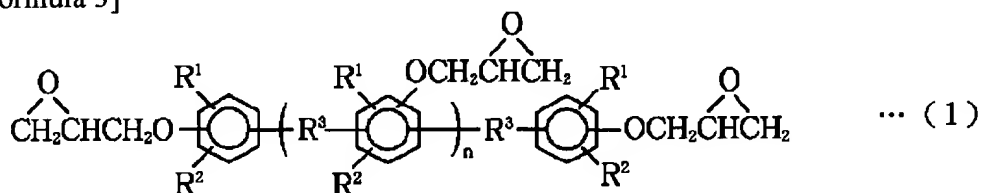
[0006]

[The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] The epoxy resin constituent which consists of a cyanate ester compound shown by the epoxy resin shown by the following general formula (1) and the following general formula (2) as a result of repeating examination wholeheartedly, in order that this invention person may attain the above-mentioned purpose, or its

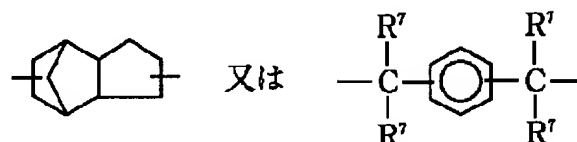
oligomer has a good hardening property, and it had dielectric characteristics excellent in the hardened material, and it was low, and since glass transition temperature was high, absorptivity carried out the knowledge of being suitable as a sealing agent for semiconductor devices of which high dependability is required.

[0007]

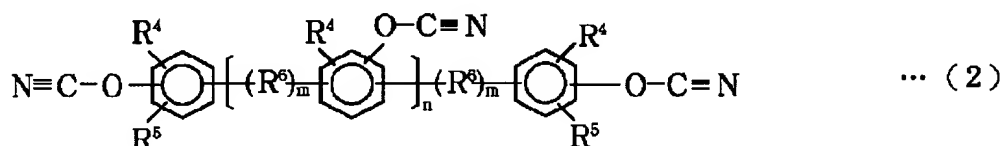
[Formula 3]



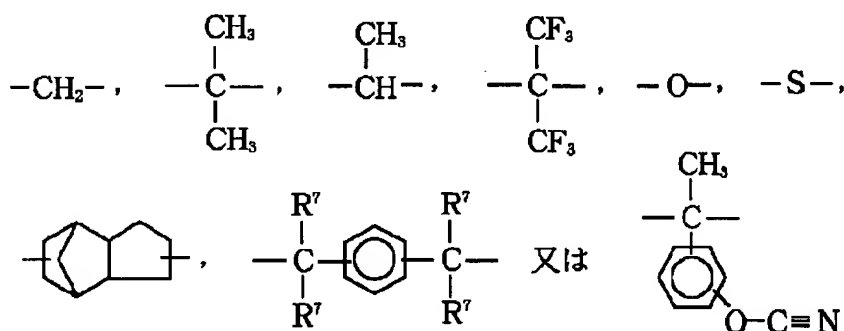
(式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^3 は



を示す。 R^7 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、 n は0～10の整数である。)



(式中、 R^4 及び R^5 は水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^6 は



を示す。 R^7 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、 m は0又は1であり、 n は0～10の整数である。)

[0008] Namely, when the cyanate ester compound of the above-mentioned formula (2) or its oligomer is used together as a curing agent to the epoxy resin of the above-mentioned formula (1), By a hardening property being good, and this hardened material being equipped with outstanding dielectric characteristics moreover, having the property that absorptivity is low and it is suitable as a sealing agent for semiconductor devices that glass transition temperature is high, and closing now It finds out that a reliable semiconductor device can be obtained and comes to make this invention.

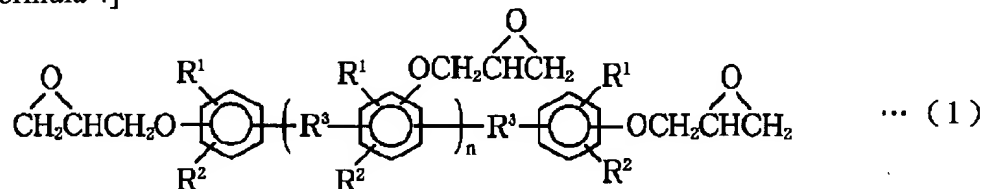
[0009] Therefore, the semiconductor device by which the closure was carried out with the epoxy resin constituent characterized by this invention coming to contain the epoxy resin shown by the (A) above-

mentioned general formula (1), and the cyanate ester compound shown by the (B) above-mentioned general formula (2) or its oligomer and the hardened material of this constituent is offered.

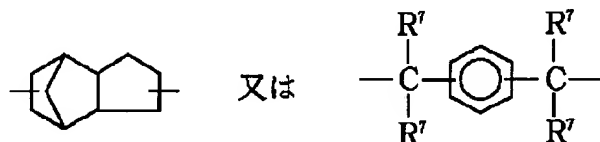
[0010] Hereafter, per this invention and also the (A) component which will be used as an epoxy resin in the epoxy resin constituent of this invention if it explains in detail are shown by the following general formula (1).

[0011]

[Formula 4]



(式中、 R^1 及び R^2 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^3 は



を示す。 R^7 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、 n は0～10の整数である。)

[0012] These epoxy resins are the epoxy resin which makes cyclo rings, such as a dicyclopentadiene, a frame, and an epoxy resin which has the benzene ring in a frame, and what is shown below as a typical thing is mentioned.

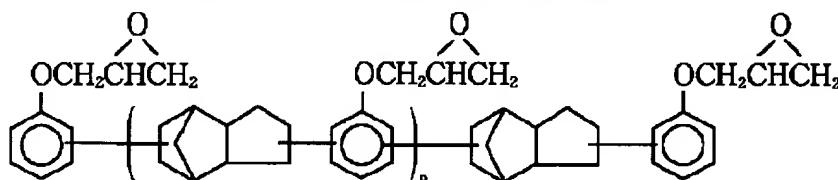
[0013]

[Formula 5]

商品名

E X A 7 2 0 0 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

E X A 7 2 0 0 H (大日本インキ化学工業 (株) 製)

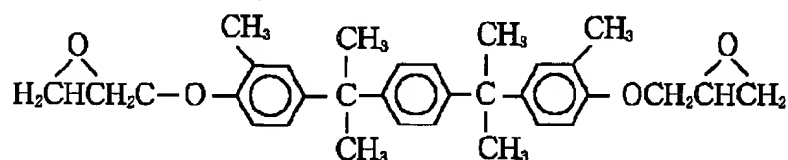


($p = 0$ 又は1 ; E X A 7 2 0 0 は $p = 0.3$ (平均値) 、E X A 7 2 0 0 H は $p = 1$ (平均値) である。)

[0014]

[Formula 6]

E S L V - 9 0 C R (新日鉄化学 (株) 製)



[0015] in this case, as for especially the above-mentioned epoxy resin, it is desirable that a monomer component is 95% or more more than 90% (% of the weight and the following -- the same). At less than 90%, resin viscosity becomes [a monomer component] high, and the viscosity of a constituent may become high and may become the bad thing of workability. Moreover, as for especially the viscosity in 150 degrees C of the epoxy resin of this invention, it is desirable that it is 0.3-12poise 0.1-15poise.

Moreover, weight per epoxy equivalent is suitable for 100-1000, and being especially 200-500.

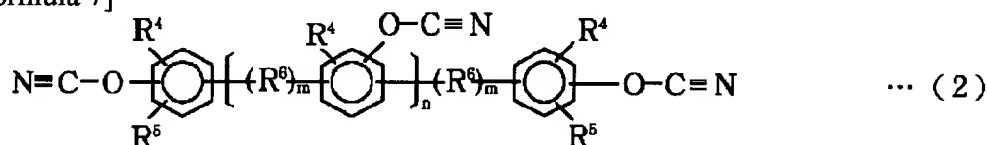
[0016] In addition, as for the epoxy resin to be used, it is desirable that it is the thing of a high grade in order to use it for the sealing agent for semiconductor devices with which the height of dependability is demanded, and it is suitable for a halogen, alkali metal, etc. in an epoxy resin that 20 ppm or less are 10 ppm or less more preferably in the extract under 120 degrees C and 2 atmospheric pressures. If a halogen and alkali metal increase in number more than 20 ppm, a possibility that the resistance to humidity of the semiconductor device by which the closure was carried out with the constituent of this invention using this may fall will arise. Furthermore, it is more preferably suitable for the hydrolysis nature chlorine combined in resin that it is [1500 ppm or less] 1000 ppm or less.

[0017] The constituent of this invention can use together and use other epoxy resins for dielectric characteristics in the range which does not do effect in addition to the epoxy resin mentioned above. As a typical thing, in such an epoxy resin The epoxy resin which has at least two or more epoxy groups is in 1 molecule. Specifically The bisphenol A mold epoxy resin, a phenol novolak mold epoxy resin, A cresol novolak mold epoxy resin, an allyl compound phenol novolak mold epoxy resin, Glycidyl ether mold epoxy resins, such as a biphenyl mold epoxy resin, Cycloaliphatic epoxy resin, a polyfunctional mold epoxy resin, a naphthalene mold epoxy resin, a glycidyl ester mold epoxy resin, a phenol aralkyl mold epoxy resin, a heterocycle mold epoxy resin, a halogenation epoxy resin, etc. are mentioned. In addition, also as for these resin, it is desirable that it is a high grade, and, as for a halogen, alkali metal, etc. in resin, it is desirable that it is within the limits mentioned above.

[0018] (B) Components are the cyanate compound (namely, cyanic-acid ester compound) shown by the following general formula (2), and/or its oligomer, and act as a curing agent of the above-mentioned (A) component.

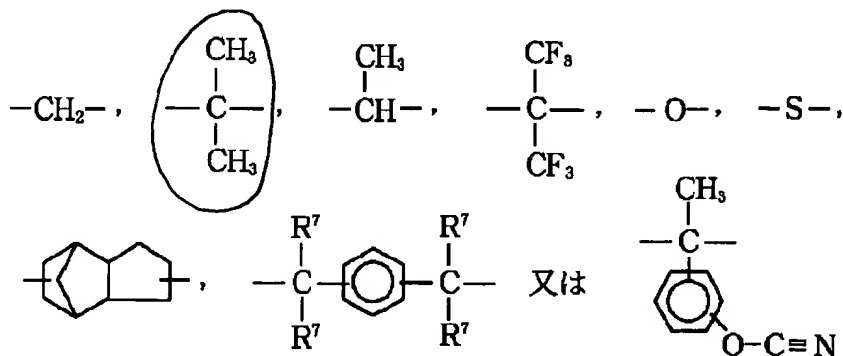
[0019]

[Formula 7]



(式中、 R^4 及び R^5 は水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基又はトリフルオロメチル基を示し、

R^6 は



を示す。 R^7 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、 m は0又は1であり、 n は0～10の整数である。)

[0020] Here as a cyanate ester compound It is what has two or more cyanate radicals in 1 molecule. Specifically The cyanic-acid ester, for example, screw (3, 5-dimethyl-4-cyanate phenyl) methane, of dihydric phenol of many rings, Screw (4-cyanate phenyl) methane, screw (3-methyl-4-cyanate phenyl) methane, Screw (3-ethyl-4-cyanate phenyl) methane, a screw (4-cyanate phenyl) -1, 1-ethane, A screw (4-cyanate phenyl) -2, 2-propane, the JI (4-cyanate phenyl) ether, JI (4-cyanate phenyl) thioether, 4, and 4-{1 and 3-phenylene screw (1-methylethylidene)} bis-phenyl cyanate, 4 and 4-JISHIANETO-diphenyl, 2, and 2-screw (4-cyanate phenyl) - 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoropropane, The cyanic-acid ester of a trivalent phenol, for example, tris, (4-cyanate phenyl) - 1, 1, and 1-ethane, Screw (3, 5-dimethyl-4-cyanate phenyl)-4-cyanate phenyl - 1, 1, and 1-ethane and the Pori cyanic-acid ester of a polyhydric phenol, for example, phenol novolak mold cyanate ester, cresol novolak mold cyanate ester, etc. are mentioned.

[0021] From the structure, in the solid thing whose softening temperature is 106 degrees C to ordinary temperature, although the above-mentioned cyanate ester compound has a broad property to a liquefied thing, it can be suitably chosen from inside according to an application. For example, in case a liquefied epoxy resin constituent is manufactured, when using a liquefied compound in ordinary temperature and using it by transfer molding, it is desirable to choose a solid compound. In case the above-mentioned cyanate ester compound is blended especially, after making a cyanate ester compound oligomerize beforehand (an annular trimer is usually generated), it is suitable, when making it react with an epoxy resin lowers a dielectric constant and the effectiveness of this invention is demonstrated.

[0022] In addition, to be the thing of a high grade like [a cyanate ester compound] the above-mentioned epoxy resin is demanded, and it is suitable for a halogen, alkali metal, etc. in a cyanate ester compound that it is [20 ppm or less] 10 ppm or less especially more preferably in the extract under 120 degrees C and 2 atmospheric pressures. Furthermore, it is more preferably suitable for the chlorine combined in a compound that it is [1500 ppm or less] 1000 ppm or less.

[0023] moreover, the mixing ratio of the above-mentioned epoxy resin and the cyanate ester compound of the above-mentioned formula (2) -- the thing of a rate 0.3-8.0 mols of whose cyanate radicals of a cyanate ester compound are 0.8-2.0 mols especially to one mol of epoxy groups contained in all the epoxy resins in a constituent and one mol of epoxy groups in the epoxy resin of the above-mentioned formula (1) and which it comes out comparatively and is blended is desirable. If there are few cyanate radicals than 0.3 mols or they increase more than 8.0 mols, sufficient hardening property may be unable to be acquired.

[0024] A curing catalyst can be further blended with the epoxy resin constituent of this invention. As for this, it is desirable to use in order to promote the reaction of the above-mentioned epoxy resin and the above-mentioned cyanate ester compound, and to specifically use the independent system of the chelate compound of metals, such as acetylacetonato of the copper of a publication and acetylacetonato of cobalt, or a concomitant use system with alkylphenol for JP,64-43527,A. In this case, in the case of a metaleed chelate compound, it is especially desirable to the total quantity 100 weight section of all the epoxy resins in a constituent, and a cyanate ester compound 0.01 - 5 weight section and that it is 0.05 - 2 weight section, and, as for the loadings of a curing catalyst, it is especially desirable in nonyl phenol 0.5 - 8 weight section and that it is 1 - 4 weight section. If a curing catalyst becomes less than the above-mentioned range, it may be unable to obtain enough hardened materials, and when the above-mentioned range is exceeded, Tg (glass transition temperature) of a hardened material becomes low, and it has a possibility of becoming what was inferior in respect of low absorptivity.

[0025] Blending a minerals bulking agent with it, in order to make a coefficient of expansion small or to raise thermal conductivity in the constituent of this invention does not interfere. In this case as a minerals bulking agent According to the application of an epoxy resin constituent etc., it can choose suitably. For example, a crystal silica, The superfines silica, alumina which are represented with fused silica, Aerosil, etc., Conductive powder, such as an aluminium powder, copper powder, and nickel powder, etc. is typical in non-conductive powder metallurgy powder, such as CHITSU-ized silicon, CHITSU-ized aluminum, boron nitride, a magnesia, and a calcium silicate, and the end of silver dust. However, since fused silica, an alumina, etc. are inferior in dielectric characteristics compared with the

constituent of this invention, in case addition mixing of these is carried out, consideration sufficient about the addition is needed.

[0026] Although especially the configuration of the powder of the above-mentioned minerals bulking agent is not limited, the thing of the shape of the ground angular thing, a globular shape, and a piece of Lynn etc. can use all properly by the application. Moreover, each may be mixed and used. Especially as particle size distribution of these minerals bulking agent, 100 microns or less of maximum grain sizes are especially 50 microns or less, and that whose mean particle diameter is 3-20 microns is desirable 1-30 microns. If a maximum grain size is larger than 100 microns, when a dispenser is used, it is not only hard to fill up a detailed opening, but it may cause the problem of making the tip of a thin needle blockade. Moreover, whenever [smaller than 1 micron grain / about mean particle diameter] becomes fine too much, and it becomes easy to go up viscosity. On the other hand, if larger than 30 microns, viscosity will go up by impalpable powder decreasing conversely. Therefore, particle size distribution are broad and that whose mean particle diameter is 5-30 microns as powder which the closest packing tends to carry out is suitable.

[0027] As for these minerals bulking agent, it is desirable under 120 degrees C and 2.1 atmospheric pressures that a chlorine ion is 10 ppm or less, and sodium ion is 10 ppm or less as an impurity extracted by the extraction condition of sample 5g / 50g of water. If a chlorine ion and sodium ion increase in number more than 10 ppm, the resistance to humidity of the semiconductor device by which the closure was carried out with the constituent of this invention using this may fall.

[0028] In addition, as for the loadings of a minerals bulking agent, it is good that it is [of the whole constituent] 70 - 90 % of the weight still more preferably 60 to 95% of the weight preferably 50 to 95% of the weight.

[0029] Furthermore, even if it adds organic resin powder other than a minerals bulking agent, such as polystyrene and silicone, it does not interfere. In this case, suppose that the grain size and the configuration of organic resin powder are also the same as that of a minerals bulking agent.

(0030) In the constituent of this invention, a diluent like better known than before n-butyl-glycidyl-ether [for the purpose which lowers viscosity], phenyl-glycidyl-ether, styrene oxide, t-butylphenyl glycidyl ether, dicyclopentadiene diepoxide, 1, 4-jig RISHIDOKISHI butane, 1, and 6-jig RISHIDOKISHI hexane can be added. Moreover, according to the purpose, an application, etc., various kinds of additives can be blended as occasion demands. For example, coloring agents, such as coupling agents, such as a silane coupling agent, a titanium system coupling agent, and an aluminate coupling agent, and carbon black, the Nonion system surfactant, a fluorochemical surfactant, silicone oil, etc. get wet, and an improver, a defoaming agent, etc. can be added depending on the case.

[0031] Especially as the manufacture approach of the constituent of this invention, it is not restricted but the well-known manufacture approach can be adopted, for example, adding heat-treatment as occasion demands that it is simultaneous or separately, it agitates, dissolves and mixes and an epoxy resin, a cyanate ester compound, or its oligomer is distributed. The epoxy resin constituent made into the purpose can be obtained by mixing and agitating, and adding a minerals bulking agent etc. and distributing such mixture depending on the case. Under the present circumstances, especially equipments, such as mixing, churning, and distribution, may not be restricted, but can use churning, the RAIKAI machine equipped with heating apparatus, 3 rolls, a ball mill, a planetary mixer, etc., and may use them, combining these equipments suitably.

[0032] Since the constituent of this invention is excellent in an electrostatic property and gives the hardened material of the high glass transition temperature in low absorptivity The sealing agent of semiconductor devices, such as IC, LSI, a transistor, a thyristor, and diode, It can be used effective in manufacture of a printed circuit board etc. specifically The closure of a flip chip, The closure of semiconductors, such as tape automation TIDO bonding (TAB) and a chip onboard (COB), It is effective in the spot closure of a hybrid IC, the sheathing closure, the binder of liquid crystal, especially the binder for ceramic packages, etc., and also can be suitably used as the sheathing material in various industrial fields, a binder, and a sealant.

[0033] In addition, when performing the closure of a semiconductor device, it can carry out by adopting

the fabricating method adopted conventionally, for example, transfer molding, injection shaping, a casting method, etc. In this case, as for the molding temperature of an epoxy resin constituent, it is desirable to carry out at 175-200 degrees C for 4 to 8 hours.

[0034]

[Effect of the Invention] The epoxy resin constituent of this invention is excellent in a hardening property and dielectric characteristics, and gives the hardened material of low absorptivity, and the coefficient of expansion is also low excellent also in the stress property, and it is suitable as a closure ingredient for semiconductor devices.

[0035]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0036] According to the combination presentation (a cyanate ester compound and an epoxy resin are an equivalent) shown in the [example of example and comparison] table 1, in 100 degrees C, melting mixing was carried out beforehand, the 1-hour preheating back was performed at 120 degrees C, postcure was performed at 200 degrees C for 4 hours, and the epoxy resin constituent of examples 1-5 and the examples 1-3 of a comparison was manufactured.

[0037] Next, the gelation time, glass transition temperature and a coefficient of expansion, a mechanical strength (bending strength, bending elastic modulus), water absorption, and a coefficient of linear expansion were measured by the following approach about the obtained epoxy resin constituent. A result is written together to Table 1.

The resin constituent was taken on the hot platen of 175 degrees C of gelation times, and time amount until a fluidity is lost was measured, stirring by the spatula.

After slushing and carrying out degassing of the resin constituent to the metal mold of the magnitude of glass transition temperature and 4x4x15mm of coefficients of expansion, it measured using the test piece which carries out at 120 degrees C for 1 hour, and carried out heat hardening at 175 degrees C in 2 hours by carrying out a temperature up at 5 degrees C/m with dilatometer. A coefficient of expansion is a value below glass transition temperature.

After slushing and carrying out degassing of the resin constituent to the metal mold of the magnitude of 10x100x4mm of mechanical strengths (bending strength, bending elastic modulus), according to JIS-K - 6911, bending strength and a bending elastic modulus were measured for 1 hour using the test piece which carried out heat hardening at 175 more degrees C for 2 hours at 120 degrees C.

The water absorption at the time of leaving it under the ambient atmosphere of 85 degrees C and 85% RH for 48 hours estimated the water absorption hardened material.

[0038]

[Table 1]

(重量部)	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
シアネートエステル化合物 ^{*1}	10	10	10			10	10	
シアネートエステル化合物 ^{*2}				10				10
シアネートエステル化合物 ^{*3}					10			
エポキシ樹脂 ^{*4}						12.4		9
エポキシ樹脂 ^{*5}							13.1	
エポキシ樹脂 ^{*6}	17.3				20			
エポキシ樹脂 ^{*7}		18.5		13.5				
エポキシ樹脂 ^{*8}			14.8					
硬化触媒 ^{*9}	0.6	0.63	0.55	0.52	0.69	0.49	0.51	0.42
ゲル化時間 (sec) 180 °C	65	60	65	40	35	155	100	50
誘電率 (1MHz)	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	3.1	3.2	3.1
誘電正接 (1MHz)	6.9	7.4	6.5	5.1	8.4	10.6	9.1	10
吸水率 (%)	0.51	0.53	0.61	0.63	0.55	0.72	0.77	0.81
ガラス転移温度 (Tg) (°C)	180	192	190	197	208	178	190	187
線膨張係数	5.5	5	5.5	5	5.5	5.9	6.4	5.7
曲げ強度 (kg/mm ²) 常温	11	9.3	12.5	10	11	12.7	9.6	11.5
曲げ弾性率 (kg/mm ²) 常温	270	257	270	255	263	281	267	267

^{*1} Screw (3, 5-dimethyl-4-cyanate-phenyl) methane ^{*2} Mixture ^{*3} of annular 30% trimer oligomer of ^{*1}, and a 70-% of the weight monomer A screw (4-cyanate phenyl) -1, 1-ethane ^{*4} Product made from oil-ized shell Biphenyl mold epoxy resin ^{*5} Nippon Kayaku make o-cresol novolak mold epoxy resin ^{*6} EXA-7200 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

^{*7} EXA-7200H (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make)

^{*8} ESLV-90CR (product made from Nippon Steel Chemistry)

^{*9} According to JP,64-43527,A, the curing catalyst created beforehand the solution of cobalt acetylacetonato / nonyl phenol:1/10, and carried out 2.2 weight sections use to the resinous principle 100 weight section.

[0039] The hardened material which hardened the epoxy resin constituent of this invention and was

obtained from the result of Table 1 had the short gelation time, it ended, and the dielectric constant and the dielectric dissipation factor were able to be stopped low, water absorption is also low, it is high glass transition temperature, the coefficient of linear expansion was low excellent in the stress property, and it has checked that flexural strength and a bending elastic modulus were good.

[Translation done.]

* NOTICES *

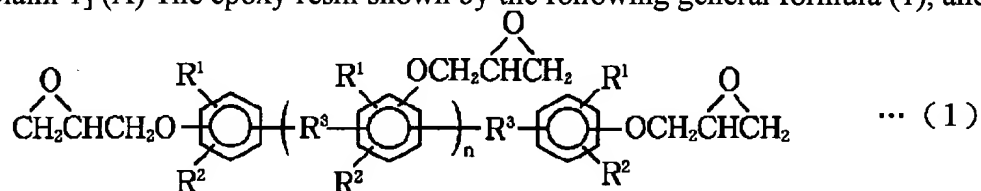
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

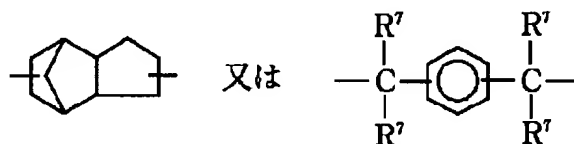
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The epoxy resin shown by the following general formula (1), and [Formula 1]



(式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^3 は



を示す。 R^7 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、 n は0～10の整数である。)

(B) The cyanate ester compound shown by the following general formula (2) or its oligomer, and [Formula 2]



リフルオロメチル基を示し、 R^6 は



は1であり、 n は0～10の整数である。)

The epoxy resin constituent characterized by coming to contain.

[Claim 2] (A) The epoxy resin constituent according to claim 1 which blended the cyanate radical of the cyanate ester compound of the (B) component at a rate of 0.3-8 mols to one mol of epoxy groups of the epoxy resin of a component.

[Claim 3] The epoxy resin constituent according to claim 1 or 2 which blended the minerals bulking agent.

[Claim 4] The semiconductor device by which the closure was carried out with the hardened material of an epoxy resin constituent according to claim 1, 2, or 3.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-52941

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	NHX		C 0 8 G 59/40	NHX
59/20	NHQ		59/20	NHQ
73/06	NTM		73/06	NTM
H 0 1 L 23/29			H 0 1 L 23/30	R
23/31				

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-228581

(22) 出願日 平成7年(1995)8月14日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 武田 浩康

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 塩原 利夫

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

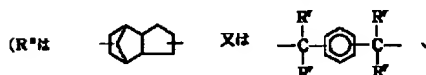
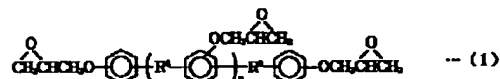
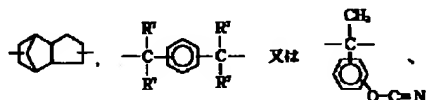
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

(57) 【要約】

【解決手段】 下記式(1)で示されるエポキシ樹脂と、下記式(2)で示されるシアネートエステル化合物又はそのオリゴマーとを含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【化1】

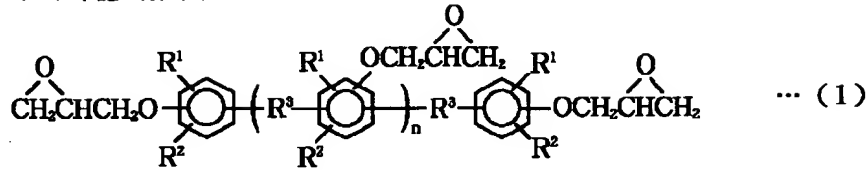
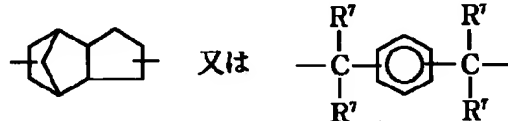
R²は $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、

R³は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基、mは0又は1、nは0～10の整数。)

【効果】 本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化特性及び誘電特性に優れ、かつ低吸水性の硬化物を与えるものであり、膨脹係数も低く応力特性にも優れており、半導体素子用封止材料として好適なものである。

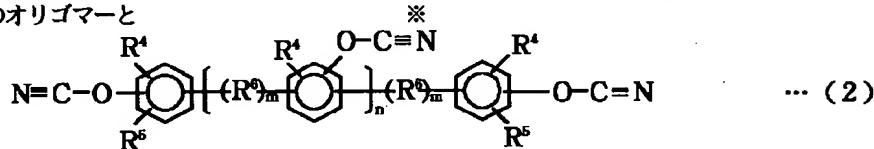
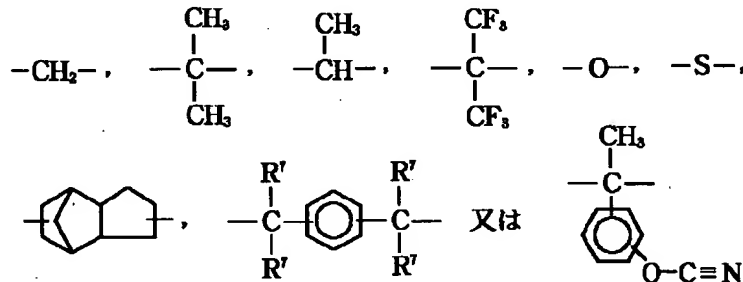
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で示されるエポ*

*キシ樹脂と、
【化1】(式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示し、 R^3 はを示す。 R^7 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、 n は0~10の整数である。)

(B) 下記一般式(2)で示されるシアネートエステル ※【化2】

化合物又はそのオリゴマーと

(式中、 R^4 及び R^5 は水素原子、フッ素原子、炭素数1~4のアルキル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^6 はを示す。 R^7 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、 m は0又は1であり、 n は0~10の整数である。)

を含有してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 成分のエポキシ樹脂のエポキシ基1モルに対し、(B) 成分のシアネートエステル化合物のシアネート基を0.3~8モルの割合で配合した請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 無機質充填剤を配合した請求項1又は2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物で封止された半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子用封止材等として好適に用いられるエポキシ樹脂組成物に関

★し、更に詳述すると、硬化特性が良好であり、優れた誘電特性を備え、吸水性が低く、ガラス転移温度が高い硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物及びこの硬化物で封止された半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】最近の半導体素子の高速化に伴い、封止樹脂に対する電気特性要求も厳しくなり、特に誘電特性に優れた半導体素子用封止材料の開発が強く望まれている。このため、封止材料の誘電率を下げる方法としては、シアネートエステル化合物の単独若しくは混合系(例えば、米国特許第4,745,215号公報、特開平3-17126号、同4-221355号公報)、シアネートエステル化合物と

エポキシ樹脂との併用系（例えば、37th International SAMPLE Symposium, March 9-12, 1992, 300-301）、或いはふっ素変性ポリイミド樹脂などを用いる方法等が種々提案されている。

【0003】しかしながら、上記シアネートエステル化合物とエポキシ樹脂との併用系は、エポキシ樹脂を単独硬化させた場合に比べ誘電率は低くなるが、使用しているエポキシ樹脂がプロモ化されたエビヒスタイプであるため、吸水率が大きくなり誘電損失が生じるという欠点があった。このため、誘電正接の低減を図ることが必要であるが、この点については何ら検討されておらず、十分な誘電特性を得るには至っていない。

【0004】一方、最近ではシアネートエステル化合物とエポキシ樹脂又はフェノール変性樹脂とを用いたエポキシ樹脂組成物が提案されている（特開平6-256625号公報）。この組成物は低吸水性とガラス転移温度の高い硬化物を与えるため、耐半田リフロー性が改良されたものであるが、誘電特性の向上については何ら検討

されていない。

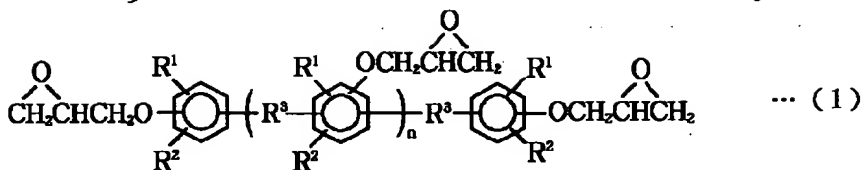
【0005】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、硬化特性が良好であり、優れた誘電特性を備え、低吸水性で、ガラス転移温度が高く、信頼性の高い半導体素子用封止材料等として好適な硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物及びこの硬化物で封止された半導体装置を提供することを目的とする。

【0006】

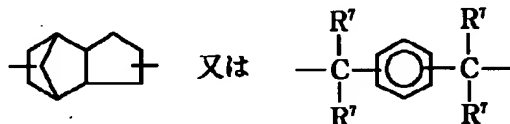
10 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、下記一般式（1）で示されるエポキシ樹脂と下記一般式（2）で示されるシアネートエステル化合物又はそのオリゴマーとからなるエポキシ樹脂組成物が良好な硬化特性を有し、その硬化物が優れた誘電特性を備え、吸水性が低く、ガラス転移温度が高いために、高い信頼性を要求される半導体素子用封止材等として好適であることを知見した。

【0007】

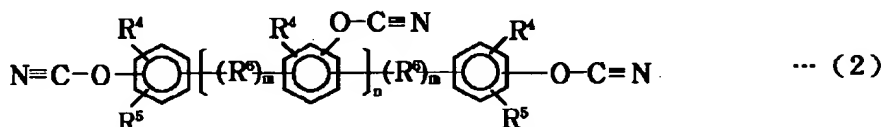
【化3】



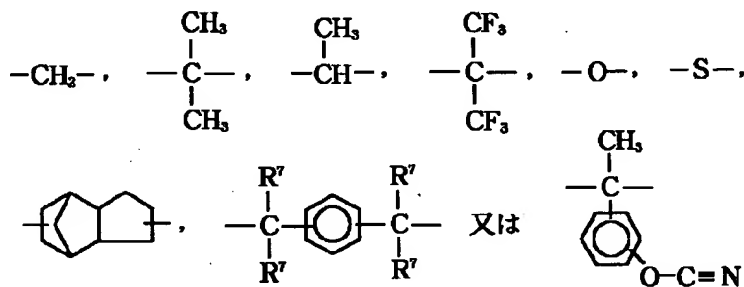
(式中、 R^1 及び R^2 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^3 は



を示す。 R^7 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、 n は0～10の整数である。)



(式中、 R^4 及び R^5 は水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^6 は



を示す。 R^7 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、 m は0又は1であり、 n は0～10の整数である。)

【0008】即ち、上記式(1)のエポキシ樹脂に上記式(2)のシアネートエステル化合物又はそのオリゴマーを硬化剤として併用した場合、硬化特性が良好であり、しかもこの硬化物は優れた誘電特性を備えており、吸水性が低く、ガラス転移温度が高いという半導体素子用封止材として好適な特性を有しており、これで封止することにより、信頼性の高い半導体装置を得ることができることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

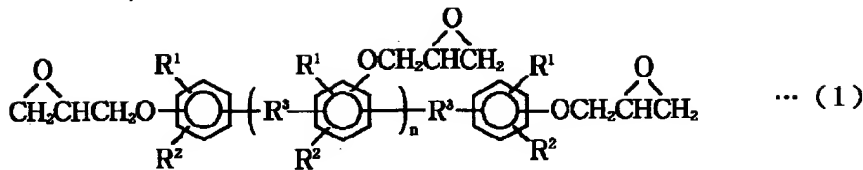
【0009】従って、本発明は(A)上記一般式(1)で示されるエポキシ樹脂と、(B)上記一般式(2)で*

*示されるシアネートエステル化合物又はそのオリゴマーとを含有してなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物及びこの組成物の硬化物で封止された半導体装置を提供する。

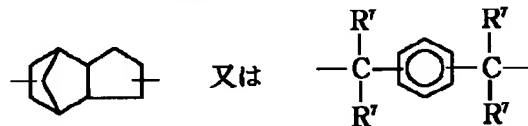
【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂として使用する(A)成分は、下記一般式(1)で示されるものである。

【0011】

【化4】



(式中、 R^1 及び R^2 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^3 は

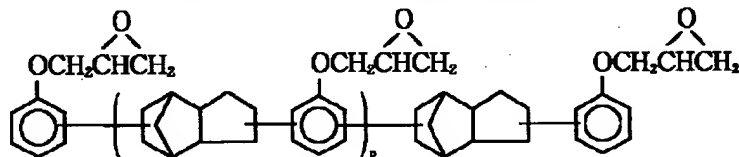


を示す。 R^7 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、 n は0～10の整数である。)

【0012】かかるエポキシ樹脂は、ジシクロペンタジエン等のシクロ環を骨格とするエポキシ樹脂とベンゼン環を骨格に有するエポキシ樹脂であり、代表的なものとして*
商品名

EXA 7200 (大日本インキ化学工業(株)製)

EXA 7200H (大日本インキ化学工業(株)製)

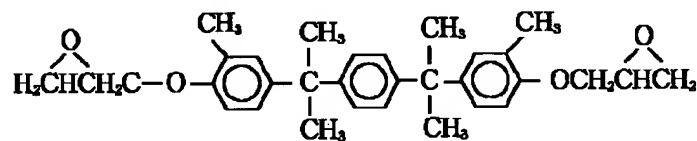


($p=0$ 又は1; EXA7200は $p=0.3$ (平均値)、EXA7200H

は $p=1$ (平均値)である。)

【0014】

ESLV-90CR (新日鉄化学(株)製)



【0015】この場合、上記エポキシ樹脂はモノマー成分が90%(重量%、以下同様)以上、特に95%以上であることが好ましい。モノマー成分が90%未満では樹脂粘度が高くなり、組成物の粘度が高くなってしまい、作業性の悪いものになってしまう場合がある。また、本発明のエポキシ樹脂の150℃における粘度は0.1～15ポイズ、特に0.3～12ポイズであることが好ましい。また、エポキシ当量が100～1000、特に200～500であることが好適である。

【0016】なお、使用するエポキシ樹脂は、信頼性の高さが要求される半導体素子用封止材等に使用するために、高純度のものであることが好ましく、エポキシ樹脂中のハロゲン元素やアルカリ金属などは120℃、2気圧下での抽出で20ppm以下、より好ましくは10ppm

★ppm以下であることが好適である。ハロゲン元素及びアルカリ金属が20ppmより多くなると、これを用いた本発明の組成物で封止された半導体装置の耐湿特性が低下するおそれが生じる。更に、樹脂中に結合している加水分解性塩素は1500ppm以下、より好ましくは1000ppm以下であることが好適である。

【0017】本発明の組成物は、上述したエポキシ樹脂以外にその他のエポキシ樹脂を誘電特性に影響を及ぼさない範囲で併用して用いることができる。このようなエポキシ樹脂の中で代表的なものとしては、1分子中にエポキシ基を少なくとも2個以上有するエポキシ樹脂があり、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、アリルフェノールノボラック型エ

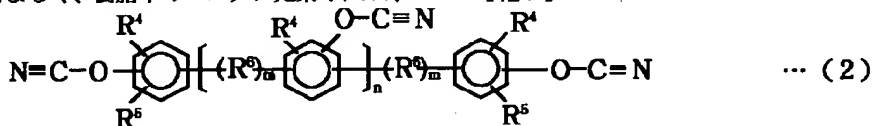
ボキシ樹脂、ビフェニル型エボキシ樹脂等のグリシジルエーテル型エボキシ樹脂、脂環式エボキシ樹脂、多官能型エボキシ樹脂、ナフタレン型エボキシ樹脂、グリシジルエステル型エボキシ樹脂、フェノールアラキル型エボキシ樹脂、複素環型エボキシ樹脂、ハロゲン化エボキシ樹脂などが挙げられる。なお、これらの樹脂も高純度であることが好ましく、樹脂中のハロゲン元素やアルカ*

*リ金属などは上述した範囲内であることが好ましい。

【0018】(B)成分は下記一般式(2)で示されるシアネート化合物(即ち、シアン酸エステル化合物)及び/又はそのオリゴマーであり、上記(A)成分の硬化剤として作用するものである。

【0019】

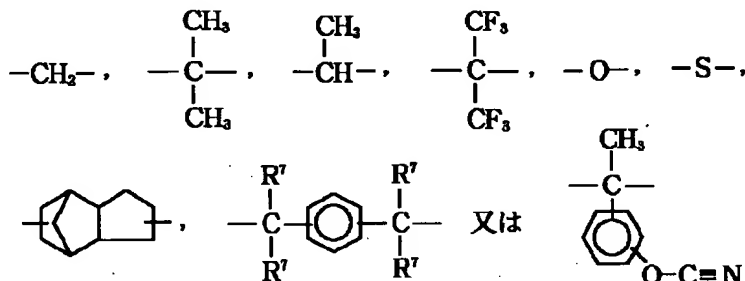
【化7】



(式中、R⁴及びR⁵は水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基

、ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基又はトリフルオロメチル基を示し、

R⁶は



を示す。R⁷は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、mは0又

は1であり、nは0~10の整数である。)

【0020】ここで、シアネートエステル化合物としては、1分子中にシアネート基を2個以上有するものであり、具体的には、多芳香環の2価フェノールのシアン酸エステル、例えばビス(3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル)メタン、ビス(4-シアネートフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-シアネートフェニル)メタン、ビス(3-エチル-4-シアネートフェニル)メタン、ビス(4-シアネートフェニル)-1, 1-エタン、ビス(4-シアネートフェニル)-2, 2-プロパン、ジ(4-シアネートフェニル)エーテル、ジ(4-シアネートフェニル)チオエーテル、4, 4-{1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)}ビスフェニルシアネート、4, 4-ジシアネート-ジフェニル、2, 2-ビス(4-シアネートフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、3価のフェノールのシアン酸エステル、例えばトリス(4-シアネートフェニル)-1, 1, 1-エタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル)-4-シアネートフェニル-1, 1, 1-エタン、多価フェノールのポリシアン酸エステル、例えばフェノールノボラック型シアネートエステル、クレゾールノボラック型シアネートエステルなどが挙げられる。

【0021】上記シアネートエステル化合物は、その構造より軟化点が106℃の固形のものから、常温で液状※50

※のものまでの幅広い特性を有するものの中から用途に合わせて適宜選択することができる。例えば、液状のエボキシ樹脂組成物を製造する際には常温で液状の化合物を使用し、またトランスファー成形で使用する際には固体の化合物を選択することが好ましい。特に、上記シアネートエステル化合物を配合する際には、予めシアネートエステル化合物をオリゴマー化(通常、環状3量体を生成する)させた後、エボキシ樹脂と反応させることが誘電率を下げ、本発明の効果を発揮させる上で好適である。

【0022】なお、シアネートエステル化合物も上記エボキシ樹脂と同様に高純度のものであることが要求され、特にシアネートエステル化合物中のハロゲン元素やアルカリ金属等は120℃、2気圧下での抽出で20ppm以下、より好ましくは10ppm以下であることが好適である。更に化合物中に結合している塩素は1500ppm以下、より好ましくは1000ppm以下であることが好適である。

【0023】また、上記エボキシ樹脂と上記式(2)のシアネートエステル化合物との混合比率は、組成物中の全エボキシ樹脂に含まれるエボキシ基1モル、特に上記式(1)のエボキシ樹脂中のエボキシ基1モルに対し、シアネートエステル化合物のシアネート基が0.3~8.0モル、特に0.8~2.0モルの割合で配合す

11

ることが好ましい。シアネート基が0.3モルより少なかったり、あるいは8.0モルより多くなると十分な硬化特性を得ることができない場合がある。

【0024】本発明のエポキシ樹脂組成物には、更に硬化触媒を配合し得る。これは、上記エポキシ樹脂と上記シアネートエステル化合物との反応を促進させるために用いるものであり、具体的には、特開昭64-43527号公報に記載の銅のアセチルアセトナート、コバルトのアセチルアセトナート等の金属のキレート化合物の単独系、若しくはアルキルフェノールとの併用系を用いることが好ましい。この場合、硬化触媒の配合量は組成物中の全エポキシ樹脂とシアネートエステル化合物との合計量100重量部に対し、金属のキレート化合物の場合は0.01~5重量部、特に0.05~2重量部であることが好ましく、ノニルフェノールでは0.5~8重量部、特に1~4重量部であることが好ましい。硬化触媒は上記範囲より少なくなると十分な硬化物を得ることができない場合があり、上記範囲を超えると硬化物のT_g（ガラス転移温度）が低くなり低吸水性の点で劣ったものとなるおそれがある。

【0025】本発明の組成物には、膨脹係数を小さくしたり、熱伝導性を向上させるために無機質充填剤を配合することは差支えなく、この場合、無機質充填剤としては、エポキシ樹脂組成物の用途等に応じて適宜選択でき、例えば結晶シリカ、溶融シリカ、アエロジルなどで代表される超微粉シリカ、アルミナ、チタ化珪素、チタ化アルミ、ボロンナイトライド、マグネシア、ケイ酸カルシウム等の非導電性粉末や金粉末、銀粉末、アルミニウム粉末、銅粉末、ニッケル粉末等の導電性粉末などが代表的なものである。但し、溶融シリカやアルミナなどは、本発明の組成物に比べ、誘電特性が劣っていることから、これらを添加混合する際にはその添加量について十分な配慮が必要となる。

【0026】上記無機質充填剤の粉末の形状は特に限定されないが、粉砕した角ばったもの、球状、リン片状のもの等、いずれもその用途によって使い分けことができる。また、それぞれを混合して使用してもよい。これら無機質充填剤の粒度分布としては最大粒径が100ミクロン以下、特に50ミクロン以下で、平均粒径が1~30ミクロン、特に3~20ミクロンのものが好ましい。最大粒径が100ミクロンより大きいと、微細な空隙に充填しづらいばかりでなく、ディスペンサーを使用した場合には細いニードルの先端を閉塞させるといった問題を起こす可能性がある。また、平均粒径については1ミクロンより小さいと粒度が細くなりすぎ、粘度が上がりやすくなる。一方、30ミクロンより大きいと逆に微粉末が少なくなることで粘度が上がってしまう。従って、粒度分布が幅広く、最密充填のしやすい粉末としては平均粒径が5~30ミクロンのものが好適である。

【0027】これら無機質充填剤は120℃、2.1気

12

圧下で、サンプル5g/水50gの抽出条件で抽出される不純物として塩素イオンが10ppm以下、ナトリウムイオンが10ppm以下であることが好ましい。塩素イオン及びナトリウムイオンが10ppmより多くなるとこれを用いた本発明の組成物で封止された半導体装置の耐湿特性が低下する場合がある。

【0028】なお、無機質充填剤の配合量は、組成物全体の50~95重量%、好ましくは60~95重量%、更に好ましくは70~90重量%であることがよい。

【0029】更に、無機質充填剤の他にポリスチレンやシリコンなどの有機樹脂粉末を添加しても差支えない。この場合、有機樹脂粉末の粒度や形状も無機質充填剤と同様とすることができる。

【0030】本発明の組成物には、粘度を下げる目的のために、従来より公知のn-ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジエポキシド、1,4-ジグリシドキシブタン、1,6-ジグリシドキシヘキサンのような希釈剤を添加することができる。また、必要によりその目的、用途などに応じ、各種の添加剤を配合することができる。例えばシランカップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等のカップリング剤やカーボンブラック等の着色剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコンオイル等の濡れ向上剤や消泡剤なども場合によっては添加することができる。

【0031】本発明の組成物の製造方法としては、特に制限されず、公知の製造方法を採用することができ、例えば、エポキシ樹脂とシアネートエステル化合物又はそのオリゴマーを同時に又は別々に必要により加熱処理を加えながら攪拌、溶解、混合、分散する。場合によっては、これらの混合物に無機質充填剤等を加えて混合、攪拌、分散させることにより目的とするエポキシ樹脂組成物を得ることができる。この際、混合、攪拌、分散等の装置は特に制限されず、攪拌、加熱装置を備えたライカイ機、3本ロール、ボールミル、プラネタリーミキサー等を用いることができ、これら装置を適宜組み合わせ使用してもよい。

【0032】本発明の組成物は、静電特性に優れ、低吸水性で高ガラス転移温度の硬化物を与えるので、IC、LSI、トランジスタ、サイリスタ、ダイオード等の半導体装置の封止材、プリント回路板の製造などに有効に使用でき、具体的にはフリップチップの封止、テープオートメーテッドボンディング（TAB）、チップオンボード（COB）などの半導体の封止、ハイブリッドICのスポット封止、外装封止、液晶の接着材、セラミックパッケージ用接着材などに特に有効であるほか、各種産業分野における外装材、接着材、シール材としても好適に使用することができる。

13

【0033】なお、半導体装置の封止を行う場合には、従来より採用されている成形法、例えばトランスファ成形、インジェクション成形、注型法などを採用して行うことができる。この場合、エポキシ樹脂組成物の成形温度は175～200℃で4～8時間行うことが好ましい。

【0034】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化特性及び誘電特性に優れ、かつ低吸水性の硬化物を与えるものであり、膨脹係数も低く応力特性にも優れており、10 半導体素子用封止材料として好適なものである。

【0035】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0036】[実施例、比較例] 表1に示す配合組成(シアネートエステル化合物とエポキシ樹脂は等当量)に従って、予め100℃において溶融混合し、120℃で1時間予備加熱後、200℃で4時間後硬化を行い、実施例1～5と比較例1～3のエポキシ樹脂組成物を製造した。20

【0037】次に、得られたエポキシ樹脂組成物について、下記方法によりゲル化時間、ガラス転移温度・膨脹

14

係数、機械的強度(曲げ強さ、曲げ弾性率)、吸水率、線膨脹係数を測定した。結果を表1に併記する。

ゲル化時間

175℃の熱板上に樹脂組成物を取り、スパチュラでかき混ぜながら流動性がなくなるまでの時間を測定した。

ガラス転移温度・膨脹係数

4×4×15mmの大きさの金型に樹脂組成物を流し込み、脱泡した後、120℃で1時間、175℃で2時間で加熱硬化させたテストピースを用い、ディラトメーターにより毎分5℃で昇温させることで測定した。膨脹係数はガラス転移温度以下の値である。

機械的強度(曲げ強さ、曲げ弾性率)

10×100×4mmの大きさの金型に樹脂組成物を流し込み、脱泡した後、120℃で1時間、更に175℃で2時間加熱硬化させたテストピースを用い、JIS-K-6911に準じて、曲げ強さ、曲げ弾性率を測定した。

吸水率

硬化物を85℃、85%RHの雰囲気下に48時間放置した場合の吸水率で評価した。

【0038】

【表1】

(重量部)	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
シアネートエステル化合物 ^{*1}	10	10	10			10	10	
シアネートエステル化合物 ^{*2}				10				10
シアネートエステル化合物 ^{*3}					10			
エポキシ樹脂 ^{*4}						12.4		9
エポキシ樹脂 ^{*5}							13.1	
エポキシ樹脂 ^{*6}	17.3				20			
エポキシ樹脂 ^{*7}		18.5		13.5				
エポキシ樹脂 ^{*8}			14.8					
硬化触媒 ^{*9}	0.6	0.63	0.55	0.52	0.69	0.49	0.51	0.42
ゲル化時間 (sec) 180℃	65	60	65	40	35	155	100	50
誘電率 (1MHz)	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	3.1	3.2	3.1
誘電正接 (1MHz)	6.9	7.4	6.5	5.1	8.4	10.6	9.1	10
吸水率 (%)	0.51	0.53	0.61	0.63	0.55	0.72	0.77	0.81
ガラス転移温度 (Tg) (℃)	180	192	190	197	208	178	190	187
線膨張係数	5.5	5	5.5	5	5.5	5.9	6.4	5.7
曲げ強度 (kg/mm ²) 常温	11	9.3	12.5	10	11	12.7	9.6	11.5
曲げ弾性率 (kg/mm ²) 常温	270	257	270	255	263	281	267	267

*1 ビス(3,5-ジメチル-4-シアネートフェニル)メタン

*2 *1の30%環状3量体オリゴマーと70重量%モノマーの混合物

*3 ビス(4-シアネートフェニル)-1,1-エタン

*4 油化シェル製 ビフェニル型エポキシ樹脂

*5 日本化薬製 o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

*6 EXA-7200 (大日本インキ化学工業(株)製)

*7 EXA-7200H (大日本インキ化学工業

*(株)製)

*8 ESLV-90CR (新日鉄化学(株)製)

*9 硬化触媒は特開昭64-43527号公報に従い、コバルトアセチルアセトナート/ノニルフェノール:1/10の溶液を予め作成し、樹脂成分100重量部に対し2.2重量部使用した。

【0039】表1の結果から、本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化して得られた硬化物は、ゲル化時間が短くて済み、誘電率、誘電正接が低く抑えられ、吸水率も低く、高ガラス転移温度で、線膨張係数が低く応力特性に優れ、曲げ強度、曲げ弾性率の良好なものであることが確認できた。